

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-243896

(43)公開日 平成6年(1994)9月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	B			
4/02	B			
4/62	Z			

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-347947

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(31)優先権主張番号 特願平4-359450

(32)優先日 平4(1992)12月25日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 鈴木 長

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 賀屋 雅昭

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 古賀 啓治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

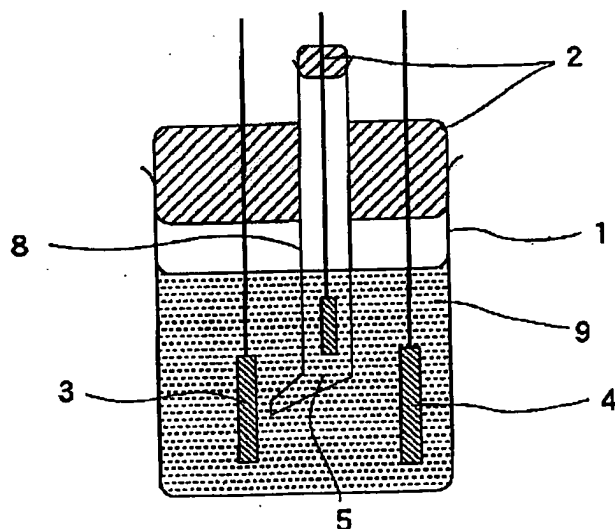
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電を繰り返したときの容量劣化が少ないリチウム二次電池を提供する。

【構成】 負極材料および/または正極材料が、架橋高分子を含むバインダにより集電体表面に接着されているか、または集電体上に、活物質と、放射線照射により硬化が可能なフッ素系高分子化合物を含む高分子化合物バインダとを含有した組成物を塗設して形成され、かつ放射線硬化処理を施されたリチウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素を負極材料に用い、リチウムイオンがインターカレートまたはドーブ可能な層状化合物または炭素を正極材料に用いるリチウム二次電池であって、負極材料および／または正極材料が、架橋高分子を含むバインダにより集電体表面に接着されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記架橋高分子は、架橋前の高分子を有機溶媒に溶解させ、この溶液に電極材料の粉末を分散させて調整した組成物を集電体上に塗布したのち、乾燥し、架橋して得られたものである請求項1のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記架橋高分子が、フッ素を含有し、ポリアミン、ポリオール、パーオキサイドまたはトリアジンジチオールで架橋されたものである請求項1または2のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記架橋高分子が、シラン化合物をグラフト化したポリフッ化ビニリデンを水で架橋したものである請求項1または2のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記炭素が平均粒子径1～30 μmのグラファイトである請求項1ないし4のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項6】 電解質の溶媒としてエチレンカーボネートを主成分とした混合溶媒を用いる請求項1ないし5のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項7】 リチウム含有電解質を含む非水電解質を備えた二次電池において、負極および／または正極を構成する電極層が、集電体上に、活物質と、放射線照射により硬化が可能なフッ素系

高分子化合物を含む高分子化合物バインダとを含有する組成物を塗設して形成され、かつ放射線硬化処理を施されたものであることを特徴とするリチウム二次電池。

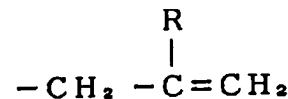
【請求項8】 前記フッ素系高分子化合物の含有量が、前記高分子化合物バインダにおける高分子化合物総量の50重量%以上である請求項7のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記フッ素系高分子化合物は、その分子末端あるいは分子側鎖に放射線硬化性基が導入され、その放射線硬化性が助長された請求項7または8のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記電極層を形成する組成物が、放射線硬化性不飽和二重結合を有する基を2単位以上有する放射線硬化性化合物を含む請求項7ないし9のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項11】 前記不飽和二重結合を有する基が下記化1で示されるアリル基であることを特徴とする請求項10のリチウム二次電池。

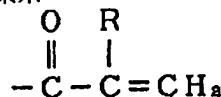
【化1】



(R：水素またはフッ素)

【請求項12】 前記不飽和二重結合を有する基が下記化2で示されるアクリロイル基である請求項10のリチウム二次電池。

【化2】



(R：水素、フッ素、アルキル基またはフルオロアルキル基)

【請求項13】 前記放射線硬化性化合物の含有量が高分子化合物総量100重量部に対して0.1～50重量部である請求項9ないし12のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器などを駆動するための電源として、経済性や省資源の目的から二次電池が使用され、近年、その用途は急速に拡大している。また、電子機器の小型化、高性能化にともない、用いられる電池は、小型、軽量でかつ高容量であることが求められている。一方、二次電池としては、従来より鉛電池やニッケルカドミウム電池などが利用されてきたが、近年、高エ

ネルギー密度の非水系リチウム二次電池が提案ないし実用化されている。

【0003】 しかしながら、非水電解質を用いたリチウム二次電池はイオン伝導媒体として非水溶媒を用いるため、水溶液を用いた従来の二次電池と比較して、電解質のイオン伝導速度が小さく、電流密度が小さいという問題点がある。

【0004】 この様な問題点を改善するために、電極の表面積を大きくし、電解質との接触面積を大きくする等の方法が提案されている。すなわち、薄い金属箔等の集電体上に活物質と高分子化合物バインダーを含む電極塗料を塗設して薄層の電極層を形成し、それらをセパレータなどを介して積層または渦巻状に巻くなどの方法が行われている。例えば、特開昭63-121260号公報には、非水電解液を用い、正極としてLiCoO₂ およ

び/または LiNiO_2 を用い、負極としてカーボンを用いたリチウム二次電池が記載されている。このような電極は、微粒子状の電極活物質を高分子化合物を主体としたバインダーで結着し電極層を形成している。

【0005】しかし、金属箔などの集電体上に電極層を形成する場合、多数回充放電を繰り返すと、集電体と電極層の界面の密着性が悪化し、電極の放電容量が低下するために、サイクル寿命が十分ではなく、また集電体より脱落した電極層の微粉が短絡の原因となる等の問題がある。

【0006】これらの原因の一つとして、充放電における Li イオンのドーブ、脱ドーブによる活物質の膨張・収縮により、電極層と集電体界面、活物質と導電材料の界面、活物質とバインダー樹脂の界面などの欠陥の発生が考えられる。また、バインダーとして用いられる高分子化合物の充放電における酸化・還元による分解、もしくは高分子化合物の非水電解液による膨潤または溶解などによる、集電体と電極層界面の密着性の悪化、高分子化合物の膨潤による導電材のネットワークの破壊などによる電極層の導電性の低下などの問題も生じる。

【0007】以上のような原因により、充放電を繰り返したとき、電池の容量が低下し、電池の寿命が短くなるという問題が生じる。

【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の主たる目的は、組み立て工程において、正極材料や負極材料の脱落が防げ、また充放電を繰り返したときの容量低下の少ないリチウム二次電池を提供することである。

【0009】本発明の他の目的は、電流密度および容量を大きくした状態で充放電を繰り返した時の容量低下が少く寿命の長い、信頼性に優れた二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(13)の本発明により達成される。

(1)炭素を負極材料に用い、リチウムイオンがインターカレートまたはドーブ可能な層状化合物または炭素を正極材料に用いるリチウム二次電池であって、負極材料および/または正極材料が、架橋高分子を含むバインダーにより集電体表面に接着されていることを特徴とするリチウム二次電池。

(2)前記架橋高分子は、架橋前的高分子を有機溶媒に溶解させ、この溶液に電極材料の粉末を分散させて調整した組成物を集電体上に塗布したのち、乾燥し、架橋して得られたものである上記(1)のリチウム二次電池。

(3)前記架橋高分子が、フッ素を含有し、ポリアミ

ン、ポリオール、パーオキサイドまたはトリアジンジチオールで架橋されたものである上記(1)または(2)のリチウム二次電池。

(4)前記架橋高分子が、シラン化合物をグラフト化したポリフッ化ビニリデンを水で架橋したものである上記(1)または(2)のリチウム二次電池。

(5)前記炭素が平均粒子径 $1\sim 30\mu\text{m}$ のグラファイトである上記(1)ないし(4)のいずれかのリチウム二次電池。

(6)電解質の溶媒としてエチレンカーボネートを主成分とした混合溶媒を用いる上記(1)ないし(5)のいずれかのリチウム二次電池。

(7)リチウム含有電解質を含む非水電解質を備えた二次電池において、負極および/または正極を構成する電極層が、集電体上に、活物質と、放射線照射により硬化が可能なフッ素系高分子化合物を含む高分子化合物バインダーとを含有する組成物を塗設して形成され、かつ放射線硬化処理を施されたものであることを特徴とするリチウム二次電池。

(8)前記フッ素系高分子化合物の含有量が、前記高分子化合物バインダーにおける高分子化合物総量の50重量%以上である上記(7)のリチウム二次電池。

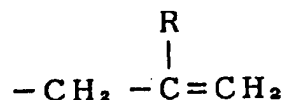
(9)前記フッ素系高分子化合物は、その分子末端あるいは分子側鎖に放射線硬化性基が導入され、その放射線硬化性が助長された上記(7)または(8)のリチウム二次電池。

(10)前記電極層を形成する組成物が、放射線硬化性不飽和二重結合を有する基を2単位以上有する放射線硬化性化合物を含む上記(7)ないし(9)のいずれかのリチウム二次電池。

(11)前記不飽和二重結合を有する基が下記化3で示されるアリル基であることを特徴とする上記(10)のリチウム二次電池。

【0011】

【化3】

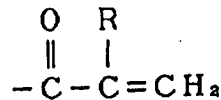


(R:水素またはフッ素)

【0012】(12)前記不飽和二重結合を有する基が下記化4で示されるアクリロイル基である上記(10)のリチウム二次電池。

【0013】

【化4】



(R : 水素、フッ素、アルキル基またはフルオロアルキル基)

【0014】(13)前記放射線硬化性化合物の含有量が高分子化合物総量100重量部に対して0.1~50重量部である上記(9)ないし(12)のリチウム二次電池。

【0015】

【作用および効果】本発明では、リチウム二次電池の正極や負極の活物質として用いられる炭素粉末や層状化合物粉末の塗膜を集電体表面に固定するために、上記した架橋高分子を含むバインダを用いる。このため、活物質粉末の塗膜の接着性が良好となって電池組立工程における活物質の脱落を防ぐことができ、高容量のリチウム二次電池が得られる。また、前記架橋高分子は電解液に用いる非水溶媒に溶解しない。炭素を活物質として用いるリチウム二次電池において、電解液の溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を用いると電池容量が著しく向上するが、リチウム二次電池に用いられている従来のバインダは上記混合溶媒に溶解するため、充放電を繰り返したときに活物質が集電体表面から脱落して充放電サイクル寿命が短くなってしまふ。しかし、本発明で用いる上記架橋高分子は上記混合溶媒に溶解しないため、充放電サイクル寿命の良好なリチウム二次電池が実現する。

【0016】ところで、特開平3-222258号公報にはリチウム二次電池の改良に関する発明が開示されている。この発明のリチウム二次電池は、正極活物質として硫化鉄を用い、負極活物質としてリチウム板を用いるリチウム硫化鉄電池である。この発明では、ヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンの共重合体からなるフッ素ゴムを水に分散させたものをバインダとして硫化鉄粉末を正極の集電体に塗布しており、集電体からの硫化鉄の剥離を防ぐことを効果としている。

【0017】この発明で用いているフッ素系ゴムは本発明で用いるバインダの1種であるが、リチウム硫化鉄電池と本発明のリチウム二次電池とは動作原理が全く異なり、正極材料および負極材料のいずれもが異なる。本発明のリチウム二次電池では、集電体への接着が極めて難しい炭素粉末や層状化合物粉末に特に好適なバインダとして、上記架橋高分子を選択している。また、同公報には充放電サイクル寿命に関しては一切開示されておらず、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を用いる旨の記載もない。

【0018】実際、本発明らが、活物質としてグラファイトを用いた外は、特開平3-222258号公報の記載にほぼ従い電極を作製したところ、電極材料の接着力

が極めて弱く、容易に脱落してしまった。

【0019】また、本発明では、電子線照射により硬化が可能なフッ素系高分子化合物を含むバインダを用い、放射線硬化処理を行なう場合には、薄層の均質な電極層を形成でき、充放電におけるバインダーの劣化を防止することが可能となった。

【0020】さらに、放射線硬化性官能基を2単位以上有する化合物を含むことにより集電体との密着性および充放電時のバインダーの化学的な安定性を大幅に改善することができる。

【0021】そのため、本発明の二次電池は放電容量を向上でき、かつ充放電を繰り返した時の容量低下が小さく、充放電サイクル寿命を大幅に向上できる。

【0022】従って、本発明の二次電池は電流密度を大きくしても、大容量かつ充放電を繰り返したときの電池寿命が長い、信頼性の優れたリチウム二次電池とすることができる。

【0023】なお、本発明のように、電子線照射により硬化が可能なフッ素系高分子化合物を含むバインダを用い、放射線硬化処理を行なう場合には、正極および負極の活物質を極めて広い範囲の材料の中から選択でき、しかも電池としての特性が良好である。

【0024】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0025】本発明によるリチウム二次電池は、大別すると、炭素を負極材料に用い、リチウムイオンがインターカレートまたはドーブ可能な層状化合物または炭素を正極材料に用い、負極材料および/または正極材料が、架橋高分子を含むバインダにより集電体表面に接着されて形成された第1の態様によるリチウム二次電池と、負極および/または正極を構成する電極層が、集電体上に、活物質と、放射線照射により硬化が可能なフッ素系高分子化合物を含む高分子化合物バインダとを含有した組成物を塗設して形成され、かつ放射線硬化処理を施されて形成される第2の態様によるリチウム二次電池に分けられる。以下、第1および第2の態様によるリチウム二次電池の構成をそれぞれに沿って説明する。

【0026】第1の態様によるリチウム二次電池

本発明のリチウム二次電池は、炭素を活物質として負極材料に用い、リチウムイオンがインターカレートまたはドーブ可能な層状化合物または炭素を活物質として正極材料に用いる。

【0027】活物質として用いる炭素は、例えば、天然

あるいは人造のグラファイト、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気相成長炭素繊維、炭素繊維などから適宜選択すればよく、例えば、特公昭62-23433号公報、特開平3-137010号公報などに記載のものが挙げられる。これらは粉末として用いられる。これらのうち好ましいものは、グラファイトであり、その平均粒子径は1~30 μm 、特に5~25 μm であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき(個体差)が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまふ。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、グラファイトと集電体との接触やグラファイト同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0028】リチウムイオンがインターカレートまたはドーブ可能な層状化合物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 などが挙げられる。層状化合物の粉末の平均粒子径は1~40 μm 程度であることが好ましい。

【0029】なお、正極材料に炭素を用いた場合、正極では充放電に伴って電解質の陰イオン(ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- など)が出入りし、正極材料に上記層状化合物を用いた場合、充放電に伴ってリチウムイオンが出入りする。

【0030】本発明では、上記負極材料および/または正極材料、好ましくは両材料を、架橋高分子を含むバインダにより集電体表面に接着させる。

【0031】前記架橋高分子としては、フッ素を含有するものが好ましく、特に、架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カルバメート等のポリアミンや、ビスフェノールAF〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン〕、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕等のポリオールや、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等のパーオキサイド、そしてパーオキサイドの架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート; 6-ジブチルアミル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール等のトリアジンジチオールを用いて架橋されたもの等が好ましい。例えば、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン-4フッ化エチレン共重合体、4フッ化エチレン-プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-プロピレン-フッ化ビニリデン共重合体、パーフルオロ系フッ素ゴムなどのフッ素ゴムの少なくとも1種を前記架橋剤により架橋したも

のが好ましい。架橋剤の添加量は、架橋される化合物100重量部に対し、通常、0.5~10重量部、好ましくは1~5重量部程度である。

【0032】上記架橋剤のうちでは、電池の充放電サイクル特性が特に向上するポリオール類が特に好ましい。

【0033】また、シラン化合物をグラフト化したポリフッ化ビニリデンを水で架橋して用いてもよい。シラン架橋ポリフッ化ビニリデンについては、例えば特開平2-115234号公報に記載されている。

【0034】上記架橋高分子のうち特に好ましいものは、ゴム系の架橋高分子である。ゴム系の架橋高分子を用いることにより内部抵抗を小さくすることができ、特に重負荷時の性能が向上する。内部抵抗の低下は、活物質粒子の形状異方性およびその配向に起因すると考えられる。活物質として用いる炭素、特にグラファイトは、層状構造をもつ扁平状粒子である。扁平状粒子をアプリケーションなどにより集電体表面に塗布した場合、粒子はその層面が集電体の面内に配向する傾向を示す。ポリフッ化ビニリデンはラメラ構造をもつため、これをバインダとして用いると前記配向が助長される。リチウム2次電池では、リチウムが炭素の層間からイオンとして放出されることにより放電するが、炭素粒子の層面が集電体表面とほぼ平行となっており、リチウムイオンが層間から電解液中に拡散することが妨げられて、内部抵抗が増加する。一方、ゴム系バインダは塗布後もランダムな構造をとるため、塗布後の炭素粒子はほぼ無配向状態となり、内部抵抗の増加が抑えられる。

【0035】本発明では、上記のゴム系等の架橋高分子は、架橋前的高分子を溶媒に溶解させ、この溶液に電極物質を分散させて調整した組成物を集電体上に塗布したのち、乾燥し、架橋して得られたものであることが好ましい。上記のように高分子を溶解することのできる溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。このように架橋前的高分子を溶媒に溶解させたものを使用する場合には、架橋前的高分子を水に分散させたものを使用する場合に比べて、電極材料の集電体に対しての接着性が極めて優れている。

【0036】なお、架橋高分子は2種以上の混合物として用いてもよい。また、バインダには、前記架橋高分子の他に、ポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリカーボネート(PC)等の他の高分子化合物が含まれていてもよいが、これらはバインダ全体の25体積%程度以下の含有量とすることが好ましい。

【0037】バインダ原料の添加量は、電極材料100重量部に対し3~13重量部程度とすることが好ましい。バインダ原料が少なすぎると接着性が不十分となり、バインダ原料が多すぎると電池容量が不十分となる。

【0038】電解液は、リチウム含有電解質を非水溶媒に溶解して調製する。リチウム含有電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等から適宜選択すればよい。非水溶媒としては、例えば、エーテル類、ケトン類、カーボネート類等、特開昭63-121260号公報などに例示される有機溶媒から選択することができるが、本発明では特にカーボネート類を用いることが好ましい。カーボネート類のうちでは、特にエチレンカーボネートを主成分とし他の溶媒を1種類以上添加した混合溶媒を用いることが好ましい。これらの混合比率はエチレンカーボネート：他の溶媒-30~70：70~30（体積比）とすることが好ましい。この理由としてエチレンカーボネートの凝固点が36.4℃と高く常温では固化しているため、エチレンカーボネート単独では電池の電解液としては使用できず、凝固点の低い他の溶媒を1種類以上添加し凝固点を低くするためである。他の溶媒としてはエチレンカーボネートの凝固点を低くするものであれば何でもよい。例えばジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-オクタノイックラクトン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサン、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。活物質として炭素を用い、かつ前記混合溶媒を用いることにより、電池容量が著しく向上する。そして、活物質のバインダとして架橋高分子を用いない場合には、前記混合溶媒によりバインダが溶解するため、充放電の繰り返しにより電池容量が急激に減少してしまうが、上記した架橋高分子のバインダを用いることにより充放電サイクル寿命が著しく向上する。

【0039】第2の態様によるリチウム二次電池

第2の態様のリチウム二次電池は、高分子化合物バインダが、放射線照射により硬化可能なフッ素系高分子化合物を含み、かつ放射線硬化処理を施されるものであることが望ましい。この場合には、負極の活物質等の材料を上記の第1の態様のリチウム二次電池のように限定する必要なく、幅広い材料の中から選択でき、電池の自由な設計を行なうことができる。そして、前記架橋剤を用いたときよりも優れた充放電サイクル特性を示す。

【0040】上記電極層のバインダが含有するフッ素系高分子化合物としては、分子内にフッ素原子を含むものであれば良く、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、変性ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリトリフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重

合体、フルオロエチレン-炭化水素系ビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、含フッ素（メタ）アクリレート樹脂、2-フルオロアクリレート樹脂、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、含フッ素ポリエーテル樹脂、含フッ素ポリイミド樹脂、含フッ素ポリエステル樹脂、含フッ素ポリアミド樹脂、含フッ素ポリカーボネート樹脂、含フッ素ポリホルマール樹脂、含フッ素ポリケトン樹脂、含フッ素ポリアゾメチン樹脂、含フッ素ポリアゾール樹脂、含フッ素ポリアリロキシシラン樹脂などの樹脂類；フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレンフッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム、プロピレン-テトラフルオロエチレンフッ素ゴム、フルオロシリコンゴム、含フッ素フッ素樹脂などのエラストマー類などの単独または混合物をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0041】上記のフッ素系高分子化合物は、それ自体放射線硬化性を持つが、その放射線硬化性を増長するために、必要に応じて分子末端、あるいは分子側鎖に放射線硬化性基を導入するなどの変性を行ったものでもよい。フッ素系高分子化合物に導入される放射線硬化性基はアリル基、アクリロイル基などの不飽和二重結合を1分子あたり2~10,000個程度含むものが好ましい。

【0042】上記フッ素系高分子化合物の分子量には制限はないが、重量平均分子量 M_w ：5,000~100,000,000程度が好ましい。分子量が5000未満では電極層の強度が低下し、充放電における電極層の膨張・収縮による集電体との界面の剥離や活物質の電極層からの脱落を防止できない。分子量が100,000,000をこえると薄層の電極層を塗設するのが困難となる。

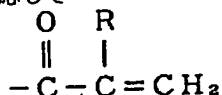
【0043】前記電極組成物にバインダとして含まれる高分子化合物には、前記フッ素系高分子化合物のほか、ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂などの高分子化合物や、分子末端、あるいは分子側鎖に放射線硬化性基を導入するなどの変性を行った高分子化合物が含まれてもよい。

【0044】フッ素系高分子化合物の含有量には特に制限はないが、バインダとして用いられる高分子化合物総

量の50重量%以上を含有することが好ましい。50重量%未満では充放電時の化学的安定性が不十分となり、電池の充放電容量、サイクル寿命が悪化する。

【0045】また、高分子化合物の活物質100重量部に対する含有量は3~30重量部程度とすることが好ましい。3重量部未満では、電極層の機械的強度が低下し、充放電を繰り返すと集電体との界面の剥離や活物質の脱落を防止することができなくなり、電池の充放電容量が低下する。30重量部をこえると、電極層の導電性が悪化し、かつ電極層の空隙の減少により電解液との接触面積が低下し、電池の容量、および電流密度が低下する。

【0046】上記バインダは、通常粉末状のバインダ材料を溶媒を用いて、溶解あるいは分散した状態で使用されるが、溶媒を用いずに粉末のまま使用される場合もある。用いる溶剤は特に限定されず、水、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、N-メチルピロリドン、N,Nジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン等の各種溶剤を目的に応じて



{R: 水素、フッ素、(メタ) アルキル基、好ましくはメチル基
またはフルオロアルキル基、好ましくはトリフルオロメチル基}

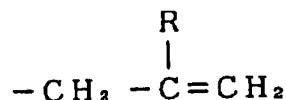
【0050】本発明で用いられる上記放射線硬化性化合物としては、例えば、ジアリルセバケート、ジアリルフタレート、トリメリット酸トリアリル、トリメジン酸トリアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の含アリル基化合物；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1,3ブチレングリコールジアクリレート、1,4ブタンジオールジアクリレート、1,5ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパン・アルキレンオキサイド付加物のトリアクリレート、グリセリン・アルキレンオキサイド付加物のトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ビスフェノールA、アルキレンオキサイド付加物のジアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ビスアクリロキシエチル・ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリスアクリロキシエチルイソシアヌレート、

選択すれば良い。

【0047】前記電極組成物には、放射線硬化性不飽和二重結合を有する基を2単位以上、特に2~12単位有する放射線硬化性化合物を含有するのが好ましい。そのとき、きわめて良好な充放電サイクル特性を得ることができる。この放射線硬化性不飽和二重結合を有する基は、化5で表されるアリル基、または化6で表されるアクリロイル基であることが好ましい。

【0048】

{化5}



(R: 水素またはフッ素)

【0049】

{化6}

オリゴエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等のアクリレート化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート1,3ブチレングリコールジメタクリレート、1,4ブタンジオールジメタクリレート、1,5ペンタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、1,6ヘキサンジオールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパン・アルキレンオキサイド付加物のトリメタクリレート、グリセリン・アルキレンオキサイド付加物のトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ビスフェノールA・アルキレンオキサイド付加物のジメタクリレート、トリスメタクリロキシエチルホスフェート、ビスメタクリロキシエチルヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリスメタクリロキシエチルイソシアヌレート、オリゴエステルメタクリレート、エポキシメタクリレート、ウレタンメタクリレート等のメタクリレート化

合物；エチレングリコールジ-2-フルオロアクリレート、ジエチレングリコールジ-2-フルオロアクリレート、トリエチレングリコールジ-2-フルオロアクリレート、ポリエチレングリコールジ-2-フルオロアクリレート、トリプロプレングリコールジ-2-フルオロアクリレート、1, 3ブチレングリコールジ-2-フルオロアクリレート、1, 4ブタジエンジオールジ-2-フルオロアクリレート、1, 5ペンタジオールジ-2-フルオロアクリレート、ネオペンチルグリコールジ-2-フルオロアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ-2-フルオロアクリレート、1, 6ヘキサジオールジ-2-フルオロアクリレート、トリプロピレングリコールジ-2-フルオロアクリレートトリメチロールプロパントリ-2-フルオロアクリレート、トリメチロールプロパン・アルキレンオキサイド付加物のトリ-2-フルオロアクリレート、グリセリン・アルキレンオキサイド付加物のトリ-2-フルオロアクリレート、ペンタエリスリトールトリ-2-フルオロアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ-2-フルオロアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ-2-フルオロアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ-2-フルオロアクリレート、ビスフェノールA・アルキレンオキサイド付加物のジ-2-フルオロアクリレート、トリス-2-フルオロアクリロキシエチルホスフェート、ビス-2-フルオロアクリロイロキシエチルヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス-2-フルオロアクリロイロキシエチルイソシアヌレート、オリゴエステル-2-フルオロアクリレート、エポキシ-2-フルオロアクリレート、ウレタン-2-フルオロアクリレート等のフルオロアクリレート等の単独または混合物が好適であるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0051】上記、放射線硬化性化合物の含有量は、高分子化合物総量100重量部に対して0.1~50重量部、特に1~20重量部が好ましい。0.1重量部未満では、架橋密度が小さく、放電容量および充放電サイクル寿命の改善効果が十分ではない。50重量部をこえると電極層の機械的強度がかえって低下し、充放電サイクル寿命の改善効果が十分ではない。

【0052】電極層は、膜形成後に放射線硬化処理を施される。硬化処理の方法は、公知の種々の方法に従えば良い。

【0053】硬化処理に際して、紫外線を用いる場合、上述したフッ素系樹脂および放射線硬化性化合物の中には、光重合増感剤が添加されることが好ましい。

【0054】この光重合増感剤としては、従来公知のものでよく、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アセトラキノ

ン、フェナントラキノンのキノン類、ベンジルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類、等を挙げることができる。光重合増感剤の含有量は、フッ素系樹脂100重量部に対して0.01~10重量部の範囲が好ましい。紫外線照射は、例えばキセノン放電管、水素放電管等の紫外線電球を用いればよい。

【0055】一方、硬化処理に電子線を用いる場合には、放射線特性としては、加速電圧100~750KV、好ましくは150~300KVの放射線加速器を用い、吸収線量を1~100メガラッドのなるように照射するのが好都合である。また、電子線照射時の雰囲気は不活性ガス雰囲気、特に窒素雰囲気中であることが好ましい。

【0056】上記フッ素系樹脂および放射線硬化性化合物の混合物には、受酸剤等の添加物を加えても良い。受酸剤としては従来公知のものでよく、例えば酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。受酸剤の含有量はフッ素系樹脂100重量部に対して、1~15重量部程度の範囲が好ましい。

【0057】本発明の二次電池において、負極活物質は、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な炭素材料、導電性高分子材料またはリチウム金属、リチウム合金を用れば良い。炭素系材料としては、グラファイト、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気層成長炭素繊維、炭素繊維などから適宜選択すれば良く、例えば、特公昭62-23433号、特開平3-137010号公報などに記載のものを使用することができる。

【0058】導電性高分子材料は、例えばポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアセンなどから選択すればよく、特開昭61-77275号公報記載のものなどを使用することができる。

【0059】正極活物質は、特に限定されないが、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、炭素材料または導電性高分子材料を用れば良く、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 V_2O_5 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンなどが挙げられ、特公昭61-53828号、特公昭63-59507号公報などに記載のものが挙げられる。

【0060】なお、正極活物質に金属酸化物や金属硫化物等を用いる場合、導電剤として、アセチレンブラック、ケチエンブラック等のカーボンブラック類やグラファイト等の炭素材料を含有することが好ましい。

【0061】本発明の二次電池に使用される電解質には、リチウム含有電解質を含む非水電解質を用いることが好ましい。リチウム含有電解質としては特に限定され

ないが、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等から適宜が選択すれば良い。電解質を保持する媒体としては、有機溶剤や高分子化合物、セラミックス材料などの非水溶媒が使用される。

【0062】非水溶媒としては、特に限定されないが、例えばジメチルスルホキシド、スルホラン、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-オクタノイックラクトン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、およびポリエーテル、ポリエステル、ポリイミンあるいはポリエーテルセグメントを含むポリメチロールシロキサン、ポリフォスファゼン、メタクリル酸エステル類等の単独または、それらの混合物から選択すれば良い。

【0063】非水媒体に溶解される電解質の量には特に制限はないが、 $0.1 \sim 2 \text{ Mol/l}$ 程度が好ましい。

【0064】電極の製造

本発明の二次電池用電極を製造するには常法に従って行えばよく、活物質、バインダー高分子、架橋材、放射線硬化性化合物および各種添加剤等を必要に応じて溶剤などとともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダー等の分散装置により混合分散して電極塗料組成物を調製する。この塗料組成物の濃度や粘度は塗布手段に応じて適宜決定すればよい。

【0065】このような電極塗料組成物は、帯状の集電体に塗設される。塗設の方法には特に制限はなく、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法を用いれば良い。その後、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行う。

【0066】集電体の材質および形状については特に限定されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものを用いれば良い。

【0067】集電体に塗料組成物を塗設し、必要に応じて乾燥した後、熱処理や水への浸漬等により塗膜中の高分子を架橋し、または放射線照射により塗膜中の高分子を硬化する。架橋または硬化後の塗膜厚さは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0068】本発明のリチウム二次電池の構造については特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとから構成され、ペーパ型電池、ボタン型電池、積層型電池、円筒型電池などがあげられる。

【0069】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明

をさらに詳細に説明する。

【0070】実施例1

<実施例1-1>バインダ原料溶液としてダイキン工業製のフッ素樹脂ダイエルDPA-351を使用した。これはフッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン-4フッ化エチレン共重合体を溶媒に溶かしたもので、ポリアミンで架橋することができる。容積 250 cm^3 のポリエチレン製のびんに、ダイエルDPA-351を4g（このうちの1gがバインダ原料である）、希釈剤としてN-メチルピロリドン47.0g、架橋剤（ポリアミン）溶液を0.2g、負極活物質としてロンザ社製人造グラファイトKS15（平均粒子径 $15 \mu\text{m}$ ）を16.3gおよび分散用のメディアとして直径1mmの ZrO_2 を 125 cm^3 投入した。バインダ原料とグラファイトとの重量比は6:94となる。これを10時間分散させて電極塗料とした。この電極塗料を、 20 mm 角のチタン板に約130mg塗布した。また、この電極塗料を厚さ $15 \mu\text{m}$ 、幅45mm、長さ150mmの銅箔にアプリケーションャーを用いて塗布した。これらを 120°C で2時間真空乾燥させ、溶媒除去および架橋を行なった。チタン板にはリードとしてチタン線をスポット溶接し、電極とした。

【0071】この電極を作用極として用いて、下記のようにして充放電試験を行なった。対極および参照極にはチタン線に接続したリチウム板を用い、電解液には、エチレンカーボネイト:ジエチルカーボネイト（体積比で1:1）の混合溶媒に1Mの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。そして、2mAの定電流で0から1ボルトvs Li/Li^+ の範囲で充放電を行なった。図1に、充放電特性測定用セルの断面図を示す。1は 100 cm^3 のガラス製ビーカー、2はシリコン栓、3は作用極、4は対極、5は参照極、8はルギン管、9は電解液を示す。

【0072】また、銅箔に塗布したものに対して、接着性試験としていわゆる基盤の目試験を行なった。具体的には、西ドイツエリクセン社製マルチクロスカッター（モデル295）を用いて、塗膜に縦、横それぞれ11本ずつのカット線を入れ、形成された100個のマス目における塗膜の剥離比率を調べた。

【0073】充放電試験の結果は、2サイクル目の放電容量が、グラファイト1グラムあたり 336 mAh/g と大きく、また、下記式で表わされる容量劣化率が1.5%と小さく、良好な電池特性を示した。

式 容量劣化率 = $\{ (2 \text{ サイクル目の放電容量}) - (10 \text{ サイクル目の放電容量}) \} \times 100 / (2 \text{ サイクル目の放電容量})$ [%]

【0074】また、接着性試験においても、剥離したものが0個と良好な結果を示した。

【0075】<比較例1-1>実施例1と同様にダイキン工業製のフッ素樹脂ダイエルDPA-351を使用した。架橋剤は添加せずにそのままバインダ溶液として

用いた。250cm³のポリエチレン製のびんにダイエルDPA-351を4g（このうちの1gがバインダである）、希釈剤としてN-メチルピロリドンを47.0g、負極活物質としてロンザ社製人造グラファイトKS15を16.3gおよび分散用のメディアとして直径1mmのZrO₂を125cm³投入した。これを10時間分散させて電極塗料とした。この電極塗料を実施例1と同様にチタン板と銅箔に塗布し充放電特性および接着性を評価した。

【0076】この結果、2サイクル目の放電容量がグラファイト1グラムあたり140mAh/gと小さく、容量劣化率は39%と大きかった。接着性試験においても、剥離したものが100個中50個と接着強度が弱かった。

【0077】＜比較例1-2＞フッ素ゴムを水に分散させたダイキン工業製ダイエルラテックスGL-252をバインダとして用いた。ダイエルラテックスGL-252のA液（フッ素ゴム50wt%含有）を3.92g、ダイエルラテックスGL-252のB液（架橋剤溶液）を0.2g、負極活物質としてロンザ社製人造グラファイトKS15を30.6g、これに適当な粘度となるように水58.66gを加え、実施例1-1と同様にボールミルで分散させ、電極塗料を得た。フッ素ゴムとグラファイトとの重量比は6:94となる。これを銅箔に塗布し、60℃で10分乾燥し、次いで150℃で30分加熱して、フッ素ゴムを架橋させ、比較例1-2の電極を得た。しかしながら、この比較例1-2の電極においては、電極材料の接着力が極端に弱く、電極材料が銅箔から容易に脱落した。碁盤の目試験は電極材料の接着力が弱く、行なうことができなかった。

【0078】＜実施例1-2＞バインダ原料溶液として実施例1-1と同様にダイキン工業製のフッ素樹脂ダイエルDPA-351を使用した。250cm³のポリエチレン製のびんにダイエルDPA-351を6.58g（このうちの1.7gがバインダ原料である）、希釈剤としてN-メチルピロリドンを45.13g、架橋剤（ポリアミン）溶液を0.33g、負極活物質としてロンザ社製人造グラファイトKS15を15.43gおよび分散用のメディアとして直径1mmのZrO₂を125cm³投入した。バインダ原料とグラファイトとの重量比は10:90となる。これを10時間分散させて電極塗料とし、以下は実施例1-1と同様の操作を行なった。

【0079】この結果、2サイクル目の放電容量がグラファイト1グラムあたり321mAh/gと大きく、容量劣化率は2.2%と小さく、良好な電池特性を示した。また、接着性試験においても剥離したものはなく、良好な接着性を示した。

【0080】＜実施例1-3＞バインダとしてシラン架橋ポリフッ化ビニリデンを使用した。ポリフッ化ビニリデン（PVDF）はモンテカチーニ社のPVDF（品種カイナ-741）を使用した。このPVDF100重量

部に、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シラン10重量部と2,5ジメチル-2,5ジ（ターシャルブチルペルオキシ）-ヘキシ-3を1重量部分散させ、バレル温度210℃の2軸押出し機に投入して、PVDFにシラン化合物をグラフト化させた。

【0081】このシラングラフトPVDF1.71gを50cm³のN-メチルピロリドんに溶解し、これにロンザ社製グラファイトKS15を15.43g投入して、実施例1-1と同様の操作を行なった。

【0082】塗膜が形成されたチタン板と銅箔とを、ジブチルスズジラウレートに10重量%懸濁させた水中に浸漬し、80℃で15時間架橋処理した。架橋したものをアセトンで洗浄した後、乾燥し、評価を行なった。

【0083】この結果、2サイクル目の放電容量がグラファイト1グラムあたり330mAh/gと大きく、容量劣化率は2.0%と小さく、良好な電池特性を示した。接着性試験においても剥離したものはなく、良好な接着性を示した。

【0084】＜比較例1-3＞バインダとしてモンデカチーニ社のPVDF（品種カイナ-741）をそのまま使用した。このPVDF1.71gを50cm³のN-メチルピロリドんに溶解し、これにロンザ社製グラファイトKS15を15.43g投入して、実施例1-1と同様の操作を行なった。

【0085】この結果、2サイクル目の放電容量がグラファイト1グラムあたり320mAh/gと大きかったが、容量劣化率が大きく10%に達した。接着性試験では、100個すべてが剥離した。

【0086】＜実施例1-4＞バインダーとしてダイキン工業製フッ素ゴムG-751を使用した。このフッ素ゴムは生ゴムの中に既にポリオール系架橋剤2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（ビスフェノールAF）が練り込まれているものである。実施例1-1と同様にポリエチレン製の瓶にN-メチルピロリドンを48.94g取り、これにフッ素ゴムG-751を1.33g添加しフッ素ゴムを溶解させた。これにCa(OH)₂（近江化学製CALDIC-2000）を0.08g、MgO（協和化学製キョウワマグMA-150）を0.04gおよびロンザ社製人造グラファイトSFG25を22.66g添加しボールミルで分散させ電極塗布液を作製した。N-メチルピロリドンを乾燥除去したあとの組成はグラファイト：フッ素ゴム：Ca(OH)₂：MgO=94:5.5:0.3:0.2（重量比）となる。電極塗布液を実施例1-1と同様にチタン板および銅箔に塗布し評価した。充放電試験の結果、2サイクル目の放電容量はグラファイト1グラムあたり333mAh/gと大きく容量劣化率は1.2%と小さかった。

【0087】＜実施例1-5＞炭酸リチウムと炭酸コバルトとをリチウム：コバルト=1:1（モル比）となる

ように混合し、空気中において900℃で10時間焼成して LiCoO_2 を得た。

【0088】バインダ原料溶液にはダイキン工業製のフッ素樹脂ダイエルDPA-351を使用した。250cm³のポリエチレン製のびんにダイエルDPA-351を4g(このうちの1gがバインダ原料である)、希釈剤としてN-メチルピロリドン47.0g、架橋剤(ポリアミン)溶液を0.2g、正極活物質として前記 LiCoO_2 を14.83g、導電助剤としてロンザ社製人造グラファイトKS15を0.83gおよび分散用のメディアとして直径1mmの ZrO_2 を125cm³投入した。重量比は、 LiCoO_2 : グラファイト : バインダ = 89 : 5 : 6となる。これを10時間分散させて電極塗料とした。この電極塗料を20mm角のチタン板に約130mg塗布した。また、この電極塗料を厚さ15μm、幅45mm、長さ150mmのアルミ箔にアプリケーションを用い塗布した。これらを120℃で2時間、真空乾燥させ、溶媒除去および架橋を行なった。チタン板にはリードとしてチタン線をスポット溶接し、電極とした。

【0089】この電極を作用極として、実施例1-1と同じ対極、参照電極および電解液を用い、2mAの定電流で4.2から3.0ボルトvs Li/Li^+ の範囲で充放電を行なった。この結果、2サイクル目の放電容量が LiCoO_2 1グラムあたり110mAh/gと大きく、容量劣化率が2.0%と小さく、良好な電池特性であった。

【0090】また、上記と同様な接着性試験においても、剥離したものは0個と良好な結果を示した。

【0091】<比較例1-4>バインダとしてモンデカチーニ社のPVDF(品種カイナ-741)をそのまま使用した。このPVDF1.00gを50cm³のN-メチルピロリドンに溶解し、これに正極活物質として LiCoO_2 を14.83g、導電助剤としてロンザ社製グラファイトKS15を0.83gおよび分散用のメディアとして直径1mmの ZrO_2 を125cm³投入した。重量比は、 LiCoO_2 : グラファイト : バインダ = 89 : 5 : 6となる。以下、実施例1-4と同様の操作を行なった。

【0092】充放電試験の結果は、2サイクル目の放電容量が LiCoO_2 1グラムあたり80mAh/gと小さく、容量劣化率は10.0%と大きく、良好な電池特性は得られなかった。

【0093】また、接着性試験においても、剥離したものが100個と悪かった。

【0094】<実施例1-6>図2に示す構成の電池を作製した。負極12には、実施例1-1で作製した電極を長さ50mmに切断して用いた。負極の塗膜の厚さは90μmであった。正極13には実施例1-5で作製した電極を長さ50mmに切断して用いた。正極の塗膜の厚さは70μmであった。負極および正極にそれぞれ外部端

子としてチタン線14を接続し、これらとポリエチレン製のセパレータ15とを、電解液16(実施例1の電解液と同じ)と共に電池ケース11中に封入して電池とした。この電池を10mAの定電流で充電し、4.2ボルトに達したところで10mAの定電流で3.0ボルトになるまで放電した。そして、この充放電サイクルを繰り返した。

【0095】この結果、2サイクル目および10サイクル目の放電容量が、共に50mAh/gで容量の劣化は認められなかった。

【0096】<比較例1-5>負極に比較例1-3で作製した電極を用い、正極に比較例1-4で作製した電極を用いて、実施例1-6と同様にして電池を組み立てた。

【0097】この電池について、実施例1-6と同様な充放電を繰り返したところ、2サイクル目の放電容量が、45mAh/gと低くなっており、また、10サイクル目の放電容量が、40mAh/gとなり、容量劣化率が約11%にも達した。

【0098】実施例2

正極、および負極の電極試料を以下のようにして作成し、充放電特性の評価を行った。

【0099】<実施例2-1~2-4>炭酸コバルト200g、炭酸リチウム100gを良く混合、攪拌したもの、セラミック製ルツボに入れて、空気雰囲気下、700℃で5時間加熱した。その後、乳鉢で粉碎処理を行い正極活物質とした。得られた正極活物質は、X線回折により LiCoO_2 であることを確認した。

【0100】次に、上記活物質を用いて電極塗料組成物を作成した。電極塗料組成物の組成は下記の通りである。

【0101】電極塗料組成物

活物質 LiCoO_2	100	重量部
アセチレンブラック	2	重量部
(HS100 : 電気化学工業社製)		
グラファイト	6	重量部
(KS44 : ロンザ社製)		
バインダー樹脂	8	重量部
(表1に示した)		
放射線硬化性化合物	1	重量部
(表1に示した)		
N-メチルピロリドン	180	重量部

【0102】上記組成物をボールミルにて10時間混合、分散させ、電極塗料を調製した。このようにして得られた電極塗料を厚み20μmのアルミウム箔の両面に、ドクターブレード法により塗布を行った後、熱風により乾燥を行った。その後カレンダーロールにより圧延処理を行い、電極層の片面の膜厚が70μmとなるように塗設した。次に日新ハイボルテージ製エリアビーム型電子線加速装置を使用して、加速電圧150KeV、電

極電流20mA、照射線量20Mradの条件下でN₂雰囲気下にて電子線を照射し硬化処理を行った。このようにして作成した試料を縦2.5mm、横2.0mmに切断し、上端部を5mmの幅で電極層を除去して20mm角の電極層を残した。電極層を除去した上端部にリードとしてチタン

線をスポット溶接し、電極A、B、C、D（表1参照）とした。

【0103】

【表1】

表 1

	電極	バインダ	放射線硬化 化合物	放電容量 (mAh/g)				
				(サイクル)	1	5	10	15
実施例2-1	A	HYLAR720	トリアルシアレート	127	125	124	124	123
実施例2-2	B	HYLAR2800	アロニックスM309	119	119	117	115	116
実施例2-3	C	HYLER2800	トリアルシアレート	131	130	130	130	129
実施例2-4	D	HYLER2800	トリメジン酸トリアル	120	119	119	118	118
実施例2-5	E	HYLER2800		122	118	111	106	100
比較例2-1	G	HYLAR720		115	113	90	84	76
比較例2-2	H	HYLAR2800		112	107	21	0	0

HYLAR720 (ポリフッ化ビニリデン) : モンテカーニ社製

HYLAR2800 (フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体) : モンテカーニ社製

トリアルシアレート : デグサ社製

アロニックスM309 (トリメチロールプロパントリアクリレート) : 東亜合成化学工業社製

トリメジン酸トリアル : (東京化成工業社製)

【0104】これらの電極を作用極として用い、下記のようにして実施例2-1～2-4の充放電特性測定用セルを作製し、充放電試験を行った。その結果を表1に示した。

【0105】対極および参照極にはチタン線に接続したリチウム板を用い、電解液にはエチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイトの体積比1:1の混合溶媒に1Mの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。そして、4mAの定電流で3ボルトから4.2ボルトvs Li/Li⁺の範囲で充放電を行った。

【0106】充放電特性測定用セルの構造は、実施例1-1等で用いた図1に示した構造とした。

【0107】<実施例2-5>上記実施例2-1～2-3と同様にして正極活物質LiCoO₂を合成した。

【0108】次に、上記活物質を用いて電極塗料組成物を作成した。電極塗料組成物の組成は下記の通りである。

【0109】電極塗料組成物

活物質LiCoO₂ 100 重量部

アセチレンブラック 2 重量部

(HS100: 電気化学工業社製)

グラファイト 6 重量部

(KS44: ロンザ社製)

バインダー樹脂 8 重量部

(表1に示した)

N-メチルピロリドン 180 重量部

【0110】上記組成物を、放射線硬化処理条件を、加速電圧150KeV、電極電流20mA、照射線量40Mradとした以外は実施例2-1～2-4と同様の方法で電極Eを作成し、上記と同様にして実施例2-5セルを作製し電極の試験を行った。その結果を表1に示した。

【0111】<比較例2-1、2-2>放射線硬化処理を行わないこと以外は実施例2-5と同様の方法で電極F、Gを作成し、上記と同様にして比較例2-1および2-2のセルを作製し電極の試験を行った。その結果を表1に示した。

【0112】表1より、本発明の実施例の電極A、B、C、D、Eを用いた実施例2-1～2-5のセルは充放電を繰り返した時の放電容量の低下が少ないことが分かる。例えば、表1の20サイクルでの放電容量を比較すると、放射線硬化性化合物を含まないが、電子線を照射した電極Eを用いた実施例2-5のセルは、電子線を照射しない電極F、Gを用いた比較例2-1および2-2のセルより放電容量が向上しており、更に放射線硬化性化合物を含み、電子線を照射した電極A、B、C、Dを用いた実施例2-1～2-4のセルは電子線照射線量小さいにもかかわらず放電容量が大幅に向上しているこ

とが分かる。従って、本発明の二次電池では充放電サイクル寿命が改善されていることが分かる。

【0113】＜実施例2-6～2-9＞活物質としてグラファイトを用いて電極塗料組成物を作成した。電極塗料組成物の組成は下記の通りである。

【0114】電極塗料組成物		
活物質グラファイト	100	重量部
(KS44：ロンザ社製)		
バインダー樹脂	8	重量部
(表2に示した)		
放射線硬化性化合物	1	重量部
(表2に示した)		
N-メチルピロリドン	180	重量部
【0115】上記組成物をボールミルにて10時間混		

表 2

	電極	バインダ	放射線硬化 化合物	放 電 容 量 (mAh/g)				
				(サイクル)	1	5	10	15 20
実施例2-6	H	HYLAR720	トリアリルシアメート	325	319	322	320	318
実施例2-7	I	HYLAR2800	アロニックスM309	332	329	325	327	325
実施例2-8	J	HYLAR2800	トリアリルシアメート	351	345	349	343	341
実施例2-9	K	HYLAR2800	トリメジン酸トリアリル	319	319	317	316	315
実施例2-10	L	HYLAR720		309	298	295	294	276
実施例2-11	M	HYLAR2800		281	286	281	265	251
比較例2-3	N	HYLAR720		304	261	232	191	165
比較例2-4	O	HYLAR2800		234	209	177	94	31

HYLAR720 (ポリフッ化ビニリデン)：モンテカーニ社製

HYLAR2800 (フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)：モンテカーニ社製

【0117】これらの電極を作用極として用い、実施例2-6～2-9のセルを作製し、下記のようにして充放電を行った。セルの構造は上記と同様にした。

【0118】対極および参照極にはチタン線に接続したリチウム板を用い、電解液にはエチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイトの体積比1：1の混合溶媒に1Mの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。そして、4mAの定電流で0ボルトから1ボルトvs Li/Li⁺の範囲で充放電を行った。その結果を表2に示した。

【0119】＜実施例2-10および2-11＞実施例2-6～2-9と同様、活物質としてグラファイトを用いて電極塗料組成物を作成した。電極塗料組成物の組成は下記の通りである。

【0120】電極塗料組成物		
活物質 グラファイト	100	重量部
(KS44：ロンザ社製)		
バインダー樹脂	8	重量部
(表2に示した)		

合、分散させ、電極塗料を調製した。このようにして得られた電極塗料を厚み12μmの銅箔の両面に、ドクターブレード法により塗布を行った後、熱風乾燥を行い、電極層の片面の膜厚が100μmとなるように塗設した。次に日新ハイボルテージ製エリアビーム型電子線加速装置を使用して、加速電圧150KeV、電極電流20mA、照射線量20Mradの条件下でN₂雰囲気下にて電子線を照射し硬化処理を行った。このようにして作成した試料を、縦25mm、横20mmに切断し、上端部を5mmの幅で電極層を除去して20mm角の電極層を残した。電極層を除去した上端部にリードとしてチタン線をスポット溶接し、電極H、I、J、K(表2)とした。

【0116】

【表2】

N-メチルピロリドン 180 重量部

【0121】上記組成物を用い、放射線硬化処理条件を、加速電圧150KeV、電極電流20mA、照射線量40Mradとした以外は実施例2-6～2-9と同様の方法で電極L、Mを作成し、実施例2-10および2-11のセルを作製し、上記と同様にして電極の試験を行った。その結果を表2に示した。

【0122】＜比較例2-3、2-4＞上記組成物を、放射線硬化処理を行わないこと以外は実施例2-10、2-11と同様の方法で電極N、Oを作成し、比較例2-3、2-4のセルを作製し、電極の試験を行った。その結果を表2に示した。

【0123】表2より、本発明の実施例の電極H、I、J、Kを用いた実施例2-6、2-7、2-8、2-9のセルは初期の放電容量が大きく、かつ充放電を繰り返した時の放電容量の低下が少ないことが分かる。例えば、表2の1サイクルでの放電容量を比較すると、電極H、I、J、Kを用いた実施例2-6、2-7、2-

8、2-9のセルは、電極N、Oを用いた比較例2-3、2-4のセルより放電容量が向上していることが分かる。さらに20サイクルでの放電容量を比較すると、電極N、J、K、L、Mを用いた実施例2-6~2-11のセルは、電極N、Oを用いた比較例2-3および2-4のセルと比較して、大幅に放電容量が向上していることが分かる。このように本発明の二次電池は充放電容量、サイクル寿命ともに改善されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】充放電特性測定用セルの断面図である。

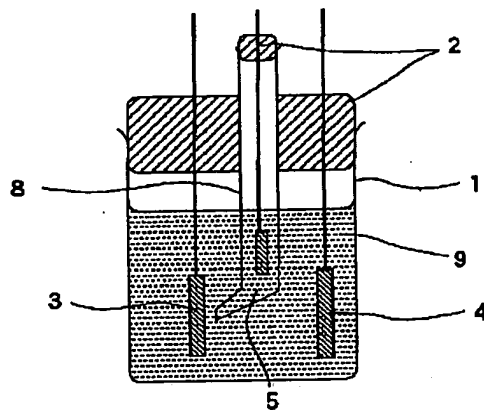
【図2】リチウム2次電池の構成例の断面図である。

【符号の説明】

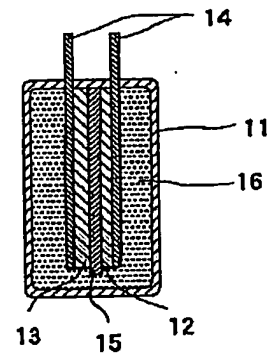
1 ビーカー

- 2 シリコン栓
- 3 作用極
- 4 対極
- 5 参照極
- 8 ルギン管
- 9 電解液
- 11 電池ケース
- 12 負極
- 13 正極
- 14 チタン線（外部端子）
- 15 セパレータ
- 16 電解液

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 新井 均
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 籠谷 恒男
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 宮木 陽輔
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内